

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-017494

(43)Date of publication of application : 29.01.1982

(51)Int.Cl.

C30B 15/00  
// H01L 21/18

(21)Application number : 55-088792 (71)Applicant : TOSHIBA CORP

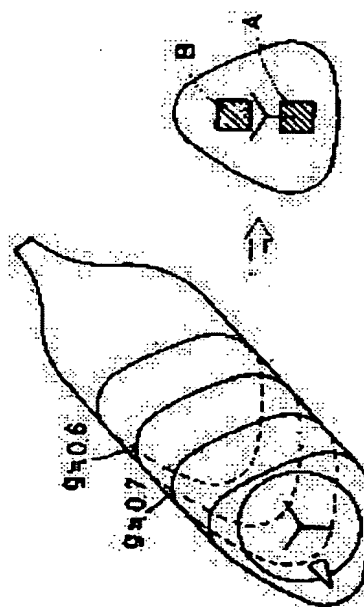
(22)Date of filing : 30.06.1980 (72)Inventor : TERAJIMA KAZUTAKA  
INOUE SHOICHI

## (54) MANUFACTURE OF SINGLE CRYSTAL

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a high quality single crystal having a uniform impurity distribution by inclining the pulling direction of a single crystal by a prescribed angle from low index orientation  $\langle 111 \rangle$ ,  $\langle 100 \rangle$  or  $\langle 110 \rangle$  of the crystal.

**CONSTITUTION:** When a single crystal is grown from molten starting material by a pulling method, the pulling direction of the crystal is inclined by  $5W10^\circ$  from low index orientation  $\langle 111 \rangle$ ,  $\langle 100 \rangle$  or  $\langle 110 \rangle$  of the crystal. For example, an InSb single crystal doped with Ge and As is grown in orientation  $\langle 111 \rangle$ , and a wafer is cut out from a part with solidification fraction  $g \approx 0.7$ . When spark mass analyses are conducted in the Y-shaped region A of the wafer shown by the oblique lines and the region B deviated from the Y-shaped region, an almost uniform impurity distribution is observed.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑬ 日本国特許庁 (JP)  
⑭ 公開特許公報 (A)

⑮ 特許出願公開  
昭57-17494

⑯ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 30 B 15/00  
// H 01 L 21/18

識別記号

庁内整理番号  
6703-4G  
6851-5F

⑰ 公開 昭和57年(1982)1月29日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑱ 単結晶の製造方法

⑲ 特 願 昭55-88792

⑳ 出 願 昭55(1980)6月30日

特許法第30条第1項適用 1980年7月9日第  
12回結晶成長国内会議において発表

㉑ 発 明 者 寺嶋一高

川崎市幸区小向東芝町1番地東  
京芝浦電気株式会社総合研究所

内

㉒ 発 明 者 井上正一

川崎市幸区小向東芝町1番地東  
京芝浦電気株式会社総合研究所  
内

㉓ 出 願 人 東京芝浦電気株式会社

川崎市幸区堀川町72番地

㉔ 代 理 人 弁理士 鈴江武彦 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

単結晶の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 原料融液から引上げ法により単結晶を育成するに際し、単結晶引上げの方向を結晶の低指数方位  $\langle 111 \rangle$ 、 $\langle 100 \rangle$  または  $\langle 110 \rangle$  から  $5^\circ$  から  $10^\circ$  の範囲で傾けて設定することを特徴とする単結晶の製造方法。

(2) 引上げる単結晶は InSb であり、固液界面が結晶側にへこむような成長条件のもとで、単結晶引上げ方向を  $\langle 111 \rangle$  から  $\langle 110 \rangle$  側に  $5^\circ$  から  $10^\circ$  の範囲で傾けて設定するようにした特許請求の範囲第1項記載の単結晶の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

この発明は引上げ法による半導体等の単結晶の製造方法に関する。

半導体素子の高性能化、微細化に伴い、単結晶基板の高品質化に対する要求がますます強く

なっている。特に単結晶内の不純物の不均一分布は、素子特性のばらつきを大きくし、バンド幅の狭い InSb や HgCdTe 等の半導体単結晶では酸化膜を通してのトンネル電流密度に著しい差が現われる原因となる。また単結晶中の転位密度が高いと、素子化工程中、エピタキシャル成長や拡散等の高温処理工程で転位線に不純物が集中し、素子間のリーク電流の増大や暗電流の増大をもたらす。とりわけ InSb では上記の如き問題が発生し易く、例えば赤外線 CCD 等の画素数の多い素子やマルチアレイセンサ等を作った場合、InSb 単結晶の品質が特性および製造歩留りに大きく影響する。

この発明の目的は、引上げ法により不純物分布が均一で欠陥密度の少ない高品質の単結晶を得る方法を提供することにある。

この発明は、原料融液から引上げ法により単結晶を育成するに際し、単結晶引上げの方向を結晶の低指数方位  $\langle 111 \rangle$ 、 $\langle 100 \rangle$  または  $\langle 110 \rangle$  から所定の角度傾けて設定するこ

表 - 1

固化分率	$g \approx 0.6 (0.58 \sim 0.64)$		$g \approx 0.7 (0.67 \sim 0.74)$	
	As(k>1)	Ge(k<1)	As(k>1)	Ge(k<1)
B	16 ppm	Smaller than 0.3 ppm	4.6 ppm	0.9 ppm
A	4.2 ppm	1.1 ppm	4.1 ppm	1.1 ppm

とにより高品質の単結晶を得ることを特徴としている。

以下この発明を InSb 単結晶の引上げを例にとって説明する。育成方位  $\langle 111 \rangle$  の InSb 単結晶の端面を観察すると、参考写真 I に示すように Y 字型に凹んだ領域をオフファセットの中心付近に見ることができる。この Y 字型領域と不純物分布の関係を調べるため、Ge と As をドーピングして方位  $\langle 111 \rangle$  で InSb 単結晶を育成した。この InSb 単結晶から第 1 図(a)に示すように固化分率  $g \approx 0.6$  と  $g \approx 0.7$  の部分からウエハを切出し、同図(b)に斜線で示す Y 字型領域 A と Y 字型領域からはずれた領域 B についてスパークマス分析を行った。その結果を表 - 1 に示す。

この結果から、As は領域 A で少なく、領域 B に多く取込まれ、逆に Ge は領域 A に多く、領域 B に少ない。このことから、Y 字型領域 A の存在が不純物分布を不均一にする重要な要因となっていることが判る。

次に Y 字型領域を観察するために、種子結晶の方位を傾けて、育成方位を  $\langle 111 \rangle$  から  $\langle 100 \rangle$  側に  $5^\circ, 10^\circ, 15^\circ$  傾けた InSb 単結晶、 $\langle 111 \rangle$  から  $\langle 110 \rangle$  側に  $5^\circ, 10^\circ, 15^\circ$  傾けた InSb 単結晶および  $\langle 111 \rangle$ 、 $\langle 211 \rangle$  方位で育成した InSb 単結晶を比較検

射した。その結果、Y 字型領域は、 $\langle 111 \rangle$  から  $\langle 100 \rangle$  側に  $5^\circ$  傾けた場合には結晶端面の隅に現われる場合もあるが、 $10^\circ, 15^\circ$  と傾けた場合には完全に消えている。また  $\langle 111 \rangle$  から  $\langle 110 \rangle$  側に傾けた場合は  $5^\circ$  で完全に Y 字型領域が消えている。この  $\langle 111 \rangle$  から  $\langle 110 \rangle$  側に  $5^\circ$  傾けて育成した InSb 単結晶の端面を参考写真 II に示す。

次いで上記各 InSb 単結晶の欠陥密度を比較検討した。評価方法としては  $\langle 111 \rangle$  In 面ウエハに鏡面研磨を施し、エッチング液として  $49\% \text{ HF} : 30\% \text{ H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 2 : 2$  の溶液を用いてエッチングを施してエッチピットの観察を行った。第 2 図はその結果を示している。第 2 図において、D ピットとは転位による欠陥を意味し、S ピットとはサラ状のエッチピットを意味する。第 2 図の結果から、 $\langle 110 \rangle$  側に  $5^\circ \sim 10^\circ$  の範囲で傾けた場合に結晶欠陥密度が著しく低下していることが認められる。

なお、以上の結果は、第 3 図に示すように単

結晶 1 と融液 2 の界面が単結晶 1 側にへこむような成長条件に設定した場合のものである。この場合に育成方位を  $\langle 111 \rangle$  から  $\langle 100 \rangle$  側または  $\langle 110 \rangle$  側に傾けることにより Y 字型領域が単結晶 1 の端面から消えることは第 3 図からも予想される。そしてまた、成長条件を異ならせれば、Y 字型領域が消えて良質結晶が得られるために必要な  $\langle 111 \rangle$  からの傾き角度が変わることも容易に予想される。

また、 $\langle 111 \rangle$  から  $\langle 100 \rangle$  側に傾けた場合には、結晶が  $\langle 211 \rangle$  方向に成長し易い性質があるために引上げられる結晶が曲がる傾向が認められる。

具体的に、第 2 図のデータを得た試料のうち、 $\langle 111 \rangle$  から  $\langle 110 \rangle$  側に  $5^\circ$  傾けて育成した InSb 単結晶を用いて赤外線 CCD 検出素子を製作した結果、個々の要素の感度および暗電流の大きさにばらつきが少なく、良好な歩留りが得られた。

なお、以上では育成方位を  $\langle 111 \rangle$  を中心

として説明したが、他の低指数方位 $\langle 110 \rangle$ 、 $\langle 100 \rangle$ で引上げる場合にも、その方位を所定角度傾けるとにより同様の効果が期待できる。またこの発明はInSbに限らず、GaAs、GaSb、InP、GaP等の化合物半導体単結晶その他類似の単結晶を引上げる場合にも有効である。

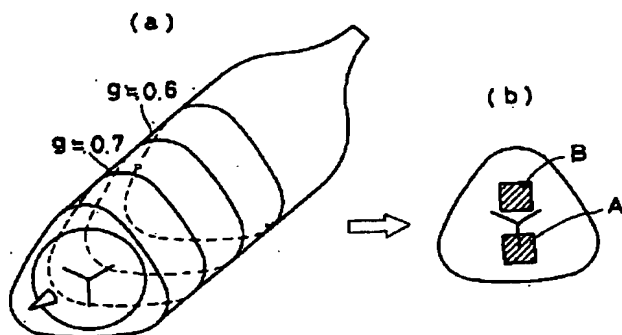
以上のようにこの発明によれば、低指数方位で単結晶を引上げる場合に、引上げ方向を所定角度傾けるとによって結晶欠陥が少なく、不純物分布の均一な良質の単結晶を得ることができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

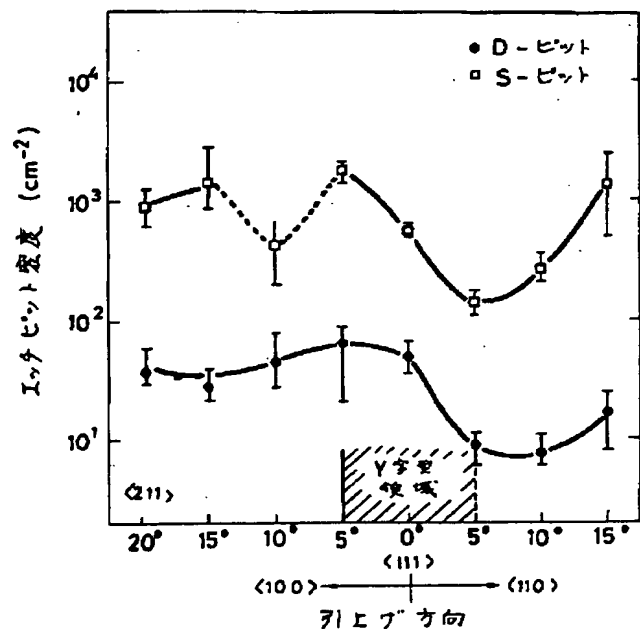
第1図は $\langle 111 \rangle$ 方位で引上げたInSb単結晶を示す図、第2図は種々の方位で引上げたInSb単結晶の欠陥密度を測定した結果を示す図、第3図は $\langle 111 \rangle$ 方位で引上げるInSb単結晶の固液界面の様子を示す図である。

出願人代理人 弁理士 鈴 江 武 彦

第 1 図



第 2 図



参考写真

(I)



(II)

